

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年5月13日 (13.05.2004)

PCT

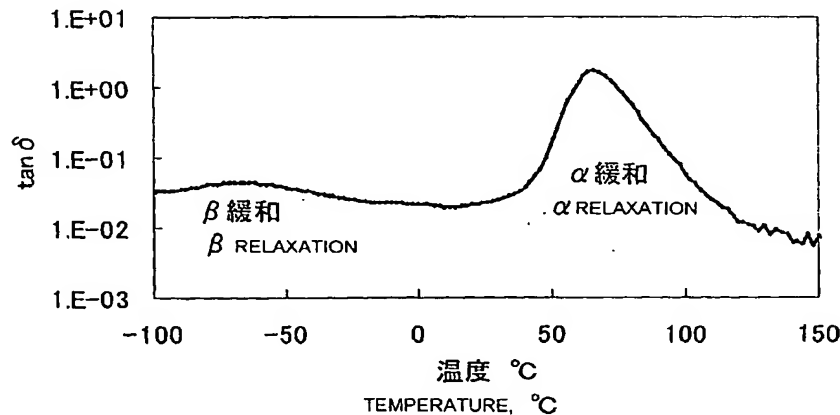
(10) 国際公開番号
WO 2004/040055 A1

- (51) 国際特許分類⁷: D06M 15/55, B29B 15/10 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013639 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坂尻 浩一
(22) 国際出願日: 2003年10月24日 (24.10.2003) (SAKA, JIRI, Kouichi) [JP/JP]; 〒411-8720 静岡県 駿
(25) 国際出願の言語: 日本語 東郡 長泉町上土狩 2 3 4 東邦テナックス株式会
(26) 国際公開の言語: 日本語 社内 Shizuoka (JP). 佐伯 尚郎 (SAEKI, Takao) [JP/JP];
(30) 優先権データ: 〒411-8720 静岡県 駿東郡 長泉町上土狩 2 3 4 東邦テナックス株式会社内 Shizuoka (JP). 武藤 進一
特願 2002-319003 (MUTO, Shinichi) [JP/JP]; 〒411-8720 静岡県 駿東
2002年10月31日 (31.10.2002) JP 郡 長泉町上土狩 2 3 4 東邦テナックス株式会
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東邦テ 社内 Shizuoka (JP). 西村 功 (NISHIMURA, Isao) [JP/JP];
ナックス株式会社 (TOHO TENAX CO., LTD.) [JP/JP]; 〒411-8720 静岡県 駿東郡 長泉町上土狩 2 3 4 東邦テナックス株式会
〒113-0033 東京都文京区本郷2丁目38-16 Tokyo 社内 Shizuoka (JP). 松木 寿嗣
(JP). (MATSUKI, Toshitsugu) [JP/JP]; 〒411-8720 静岡県 駿東郡 長泉町上土狩 2 3 4 東邦テナックス株式会
社内 Shizuoka (JP).

[続葉有]

(54) Title: CARBON FIBER STRAND

(54) 発明の名称: 炭素繊維ストランド



(57) Abstract: A carbon fiber strand obtained by impregnating carbon fibers with a sizing agent composition comprising two or more sizing agents each comprising an epoxy resin, wherein the sizing agent composition satisfies the following: when a composition for evaluation prepared by mixing 100 parts by weight of the sizing agent composition with 30 parts by weight of a given hardener is heated at 130 $^{\circ}\text{C}$ for 2 hours to obtain a cured article for evaluation and this cured article is examined for dynamic viscoelasticity, then the product of the value of $\tan \delta$ for the resultant α relaxation peak and that of $\tan \delta$ for the resultant β relaxation peak, $\alpha_{\tan \delta} \cdot \beta_{\tan \delta}$, is from 0.07 to 0.2. The amount of the sizing agent composition to be infiltrated is preferably 0.3 to 5.0 wt. %.

(57) 要約: 本発明により、エポキシ樹脂からなる2種類以上のサイズ剤を含むサイズ剤組成物100質量部に所定の硬化剤を30質量部添加した評価用組成物を130 $^{\circ}\text{C}$ で2時間熱処理し、得られる評価用硬化物を動的粘弾性測定して得られる α 緩和ピークの $\tan \delta$ 値と β 緩和ピークの $\tan \delta$ 値との積 $\alpha_{\tan \delta} \cdot \beta_{\tan \delta}$ が0.07~0.2である前記サイズ剤組成物を炭素繊維に含浸させてなる炭素繊維ストランドが開示される。サイズ剤組成物の含浸量は0.3~5.0質量%が好まし

[続葉有]

WO 2004/040055 A1



(74) 代理人: 高畑 靖世 (TAKAHATA, Yasuyo); 〒170-0013
東京都豊島区東池袋3丁目1番4号メゾンサン
シャイン1004号 Tokyo (JP).

添付公開書類:
一 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

炭素繊維ストランド

5

技術分野

本発明は、樹脂の強化材等の用途に好適な炭素繊維ストランドに関する。更に詳述すれば、本炭素繊維ストランドを用いて炭素繊維強化樹脂等の複合材料を製造する場合、炭素繊維がマトリックス樹脂に十分密着し、マトリックス樹脂と炭素繊維との層間剪断強度（ILSS）が優れた複合材料を製造することのできる炭素繊維ストランドに関する。

10

背景技術

炭素繊維は他の繊維と比較して強度や弾性率が高く、軽いという特徴を有するため、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂をマトリックス樹脂とする複合材料の強化材として多用されている。この炭素繊維で強化した複合材料は、軽量で高強度であるので、航空宇宙産業を始めとし、各種の産業に広く利用されている。

15

熱硬化性樹脂を用いて複合材料を製造する方法としては、中間基材であるプリプレグを所望の形状に賦形し、成型する方法がある。更に、炭素繊維ストランドと熱硬化性樹脂とを用いて引抜成形法、レジントランスファーマーモルディング（RTM）法、フィラメント・ワインディング（FW）法、シート・モルディング・コンパウンド（SMC）法、バルク・モルディング・コンパウンド（BMC）法、ハンドレイアップ法などによって複合材料を製造できる。

20

25

熱硬化性樹脂系複合材料の製造に用いられる熱硬化性のマトリックス樹脂としては、例えばエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニル

-2-

エステル樹脂、フェノール樹脂等が挙げられるが、これらのうちでも特にエポキシ樹脂は耐熱性、物性等バランスの良い複合材料が製造できるので好ましい。

エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、テトラグリシジルアミン、トリグリシジルアミン等を原料として製造される多官能エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられるが、特にビスフェノールA型エポキシ樹脂が接着性、物性等に優れ万能であるためマトリックス樹脂として広く使用されている。

プリプレグを製造する際には、炭素繊維ストランドが所定の工程に従って加工されていく。この加工工程において、炭素繊維ストランドはガイド等で擦れることにより毛羽を生じやすくなる。その結果、その後の工程における取扱い性が悪くなる。この問題を避けるため、通常、炭素繊維ストランドにはサイズ剤が付与されている。炭素繊維ストランドの表面がサイズ剤でコートされることにより、ストランドの収束性が高まり、耐擦過性や取扱い性の向上が達成される。

一般的に、サイズ剤の選択はマトリックス樹脂との接着性が考慮され、マトリックス樹脂がエポキシ樹脂の場合はエポキシ樹脂がサイズ剤として使用される（特公昭62-56266号公報、特開平7-197381号公報）。

マトリックス樹脂が不飽和マトリックス樹脂の場合はビニルエステル樹脂をサイズ剤に使用する提案がなされている。しかし、これらの提案においては、サイズ剤と炭素繊維との接着性については考慮されていないため、サイズ剤と炭素繊維との接着性は不十分である。

一方、サイズ剤と炭素繊維との接着性を改善させることを目的として、炭素繊維の表面に存在する官能基と反応する可能性がある極性基を有するサイズ剤が提案されている（特開昭56-167715号公報、特開昭63-50573号公報、特開平11-93078号公報、特開20

01-20181号公報)。これらのサイズ剤を含む炭素繊維ストランドを使用して製造した複合材料の層間剪断強度 (ILSS) の測定値は優れた値を示す。なお、複合材料の層間剪断強度 (ILSS) の測定値は炭素繊維—マトリックス樹脂間の接着性能を示す指標の一つである。

- 5 しかし、これらサイズ剤を含む炭素繊維ストランドを用いて製造した複合材料は、繊維軸方向に張力が加わると、炭素繊維全体に張力が分散せず、比較的少数の炭素繊維に張力が集中する。その結果、その少数の炭素繊維が破断することを順次繰返し、結果的に複合材料の全部が破壊されることになる。このため、この複合材料の繊維軸方向の強度は期待する
10 ほど大きくなり、その結果層間剪断強度が低いのが現状である。

発明の開示

- 本発明者は上記問題を解決するために炭素繊維に付与するサイズ剤組成物について種々検討しているうちに、サイズ剤組成物に硬化剤を添加
15 して熱処理をして得られるサイズ剤組成物の硬化物を試験試料とし、その試験試料の動的粘弾性測定により得られる α 緩和ピークの $\tan \delta$ 値 ($\alpha_{\tan \delta}$) と、 β 緩和ピークの $\tan \delta$ 値 ($\beta_{\tan \delta}$) との積 ($\alpha_{\tan \delta} \cdot \beta_{\tan \delta}$) の値が、前記サイズ剤を付与した炭素繊維と樹脂とを用いて製造した複合材料の繊維軸垂直方向の強度に大きな影響を与えるこ
20 とを発見した。更に詳細に検討した結果、 $\alpha_{\tan \delta}$ 及び $\beta_{\tan \delta}$ それぞれ単独の値と、複合材料の繊維軸垂直方向の強度との間には相関がないことも確認した。

- 本発明は、上記発見に基づき完成するに至ったもので、その目的とするところは、繊維軸垂直方向の破壊強度に大きく関連する、層間剪断強度の優れた炭素繊維強化樹脂複合材料を製造することのできる炭素繊維
25 ストランドを提供することにある。

上記目的を達成する本発明は、以下に記載するものである。

〔１〕 ２種類以上のエポキシ樹脂からなるサイズ剤を含むサイズ剤組成物 100 質量部に所定の硬化剤を 30 質量部添加した評価用組成物を 130℃で 2 時間熱処理し、得られる評価用硬化物を動的粘弾性測定して得られる α 緩和ピークの $\tan \delta$ 値と β 緩和ピークの $\tan \delta$ 値との積 $\alpha_{\tan \delta} \cdot \beta_{\tan \delta}$ が 0.07 ~ 0.2 である前記サイズ剤組成物を炭素繊維に含浸させてなる炭素繊維ストランド。

〔２〕 サイズ剤組成物の 30℃における粘度が 100 ~ 1000 ポアズである〔１〕に記載の炭素繊維ストランド。

〔３〕 サイズ剤組成物中に含まれるサイズ剤が前記エポキシ樹脂に対して 30 質量%未満の PO/EO ブロック共重合体を含む〔１〕に記載の炭素繊維ストランド。

〔４〕 サイズ剤組成物の含有量が 0.3 ~ 5.0 質量%である〔１〕に記載の炭素繊維ストランド。

〔５〕 炭素繊維ストランドを構成する単繊維数が 1000 ~ 5000 本である〔１〕に記載の炭素繊維ストランド。

〔６〕 炭素繊維ストランドを構成する炭素繊維の、X 線光電子分光法により測定される表面酸素濃度比 O/C が 0.05 ~ 0.3 である〔１〕に記載の炭素繊維ストランド。

本発明においては、所定条件で硬化させたサイズ剤組成物の $\alpha_{\tan \delta} \cdot \beta_{\tan \delta}$ が 0.07 ~ 0.2 になる、硬化前のサイズ剤組成物を炭素繊維に含浸させて炭素繊維ストランドを構成しているので、この炭素繊維ストランドを強化材料として用いることにより層間剪断強度が優れた炭素繊維強化複合材料を製造することができる。

図面の簡単な説明

第 1 図は、サイズ剤組成物を硬化させた評価用硬化物の動的粘弾性曲

線の一例を示すチャートである。

発明を実施するための最良の形態

5 本発明の炭素繊維ストランドは、炭素繊維にサイズ剤組成物を含浸させてなる。

炭素繊維ストランドは多数の炭素単繊維（フィラメント）を束ねたものである。炭素繊維ストランドは1000～50000本の炭素繊維からなるものが好ましい。炭素単繊維は、30～5000 d t e x のものが好ましい。

10 前記炭素繊維ストランドを構成する炭素単繊維の具体例は、ポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維等がある。これらの炭素繊維のうち、取り扱い性能、製造工程通過性能等に適したPAN系炭素繊維が特に好ましい。ここで、PAN系炭素繊維は、アクリロニトリル構造単位を主成分とし、イタコン酸、ア
15 クリル酸、アクリルエステル等のビニル単量体単位を10モル%以下含有する共重合体を炭素繊維化したものが一般的である。

炭素繊維ストランドとマトリックス用樹脂とを用いて複合材料を製造する場合、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性を高めるために、炭素繊維ストランドを構成する炭素繊維は、X線光電子分光法により測定
20 される炭素繊維表面の酸素濃度比O/Cが0.05～0.3であるものが好ましい。表面の酸素濃度比O/Cが0.05未満の炭素繊維は、炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性が劣るので、これを用いて製造される複合材料の物性低下の原因となる。一方、表面酸素濃度比O/Cが0.3を超える炭素繊維は、炭素繊維自体の強度が低いので好ましくない。
25 い。

炭素繊維の表面酸素濃度比O/Cを上記範囲に制御するためには、炭素繊維の製造工程において原料繊維を炭素化して炭素繊維を製造した後、

得られる炭素繊維の表面処理を施すことにより行うことができる。

表面処理としては、液相処理、気相処理などがある。生産性、処理の均一性、安定性等の観点から、液相電解表面処理が好ましい。これらの表面処理自体は公知のものである。

- 5 炭素繊維の表面処理の程度を管理するために採用される指標としては、X線光電子分光法（XPS）により測定される炭素繊維の表面酸素濃度比O/Cが好ましい。

本発明において、O/Cは日本電子（株）製X線光電子分光器ESCA JPS-9000MXを用いて、次の記載に従って求める。即ち、
10 予めサイジング剤を除去した炭素繊維を10～6Paの低圧に保った前記ESCAの測定室中に入れる。次いで、Mgを対極として、電子線加速電圧10kV、10mAの条件で発生させたX線を炭素繊維に照射し、前記照射によって炭素繊維表面の炭素原子、酸素原子から放出される光電子スペクトルを記録する。O/Cは、それらの面積比から算出する。

- 15 放出される光電子の割合は各元素により異なる。日本電子（株）製X線光電子分光器ESCA JPS-9000MXを用いる場合は、装置特性に起因して定める換算係数は2.69である。

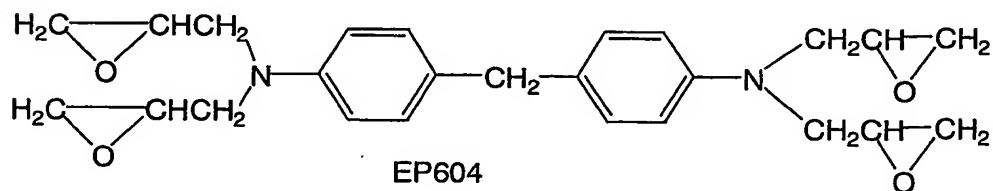
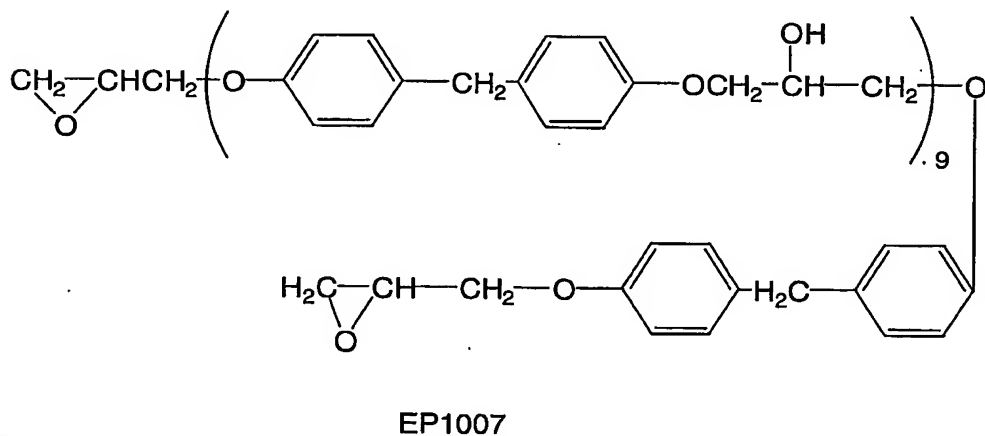
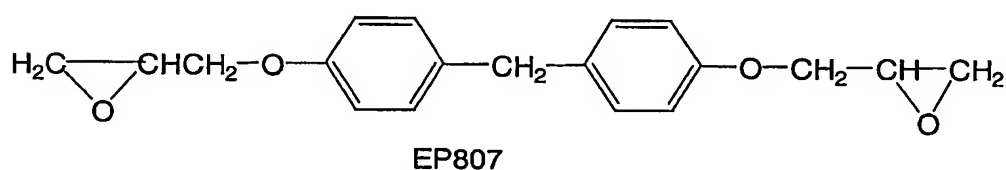
上記のようにして、必要により表面処理を施した炭素繊維は、十分に洗浄し、表面処理中に付着した電解質を除去することが好ましい。

- 20 本発明において、炭素繊維に含浸させるサイズ剤組成物は、2種類以上、好ましくは2～5種類のエポキシ樹脂からなるエポキシ系サイズ剤混合物を主成分とする。炭素繊維強化樹脂のマトリックス樹脂としてエポキシ樹脂が広く用いられている点から、サイズ剤組成物中50質量%以上、好ましくは60質量%以上、特に好ましくは70質量%以上が2
25 種類以上のエポキシ樹脂の混合物である。

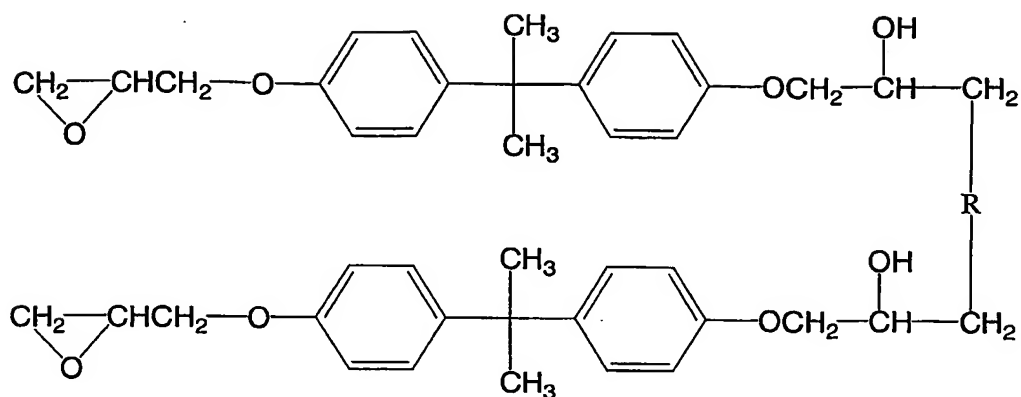
エポキシ系サイズ剤としては、特に制限が無く、市販のエポキシ系サイズ剤が使用できる。具体的にはビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビ

- スフェノールF型エポキシ樹脂、ダイマー酸型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、アミノエポキシやノボラック型等の多官能エポキシ樹脂、スチレン・ブタジエン共重合体等のエラストマー変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂等の変性エポキシ樹脂を例示できる。好ましくは、上記エポキシ樹脂は室温で液状であるものがよい。

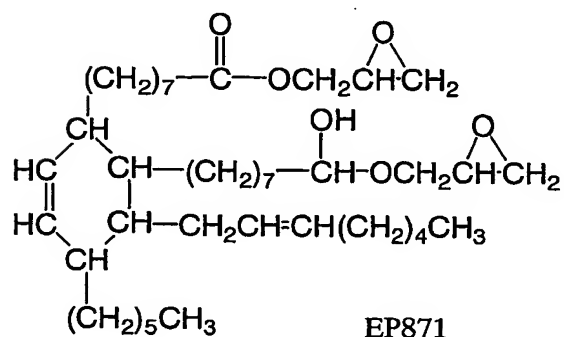
市販品エポキシ系サイズ剤の化学構造式を以下に例示する。



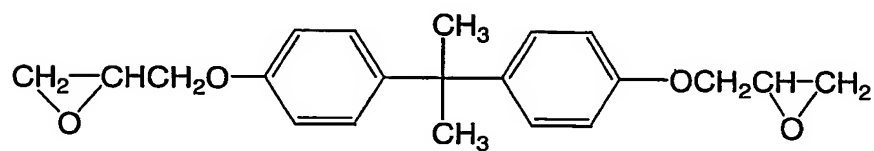
- 8 -



EP872

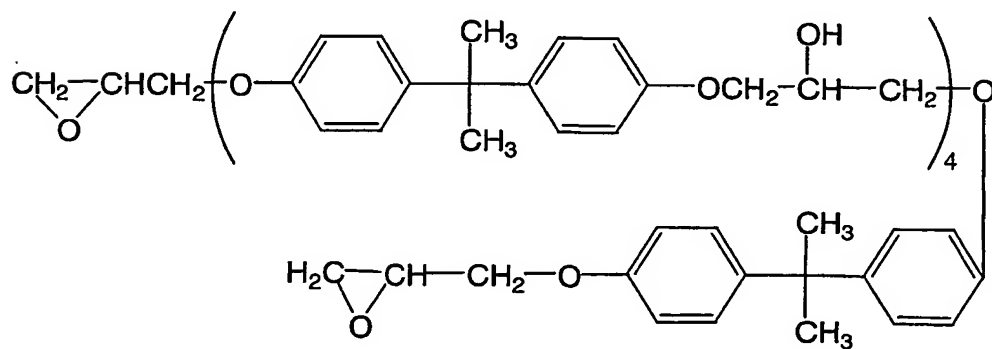


EP871



EP828

5



EP1002

サイズ剤組成物には、エポキシ系サイズ剤以外の公知のサイズ剤、更には各種の添加剤や、補助成分を配合しても良い。

5 添加剤、補助成分としては、公知の分散剤、界面活性剤、乳化剤、平滑剤、安定剤等がある。

エポキシ系サイズ剤以外のサイズ剤としてはポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド等の樹脂を例示できる。

10 エポキシ系サイズ剤以外のサイズ剤としては、ポリアルキルエーテル、不飽和ポリエステル、ビニルエステル、アクリル樹脂等の公知のサイズ剤を例示できる。

特に好ましいエポキシ系サイズ剤以外のサイズ剤は、プロピレンオキシド（PO）／エチレンオキシド（EO）ブロック共重合体である。PO／EOブロック共重合体は乳化剤として公知のものが利用できる。具体的には、プロピレンオキシドとエチレンオキシドとのモル比が2～
15 8：8～2で、25℃での粘度が5000～30000mPa・sのものが好ましい。

前記サイズ剤組成物中には、プロピレンオキシド（PO）／エチレンオキシド（EO）ブロック共重合体を30質量%未満含むことが好ましく、より好ましくは5質量%以上、30質量%未満である。

20 上記プロピレンオキシド（PO）／エチレンオキシド（EO）ブロック共重合体をサイズ剤組成物中に配合することにより、得られる炭素繊維ストランドを用いて製造される複合材料に外部応力が負荷された場合、外部応力が複合材料の狭い領域に集中すること無く、均一に分散される。その結果、該複合材料は高い層間剪断強度を示す。

25 平滑剤としては、室温で液状である高級脂肪族系エーテル型ポリオキシエチレン付加物、高級脂肪族ポリオキシエチレン付加物、多価アルコールの高級脂肪酸エステル類、多価アルコールの高級脂肪酸エステル類

ポリオキシエチレン付加物等を例示できる。これらは公知の平滑剤である。

界面活性剤は、ノニオン系、カチオン系、アニオン系の何れのものであっても良い。サイズ剤組成物中に平滑剤や界面活性剤等の補助成分を
5 添加することにより、炭素繊維の取扱い性、耐擦過性、耐毛羽性、サイズ剤の含浸性が向上する。

本発明において使用するサイズ剤組成物は、上記サイズ剤及び必要により添加した添加剤や補助成分を含む。且つ以下に述べる様に、このサイズ剤組成物に所定の硬化剤を添加した評価用組成物を熱処理して得ら
10 れる評価用硬化物が所定の動的粘弾性特性を示すものである。

即ち、本発明で使用するサイズ剤組成物を用いて製造した評価用硬化物は、図1に示す動的粘弾性測定曲線から得られる α 緩和ピークの $\tan \delta$ 値($\alpha_{\tan \delta}$)と β 緩和ピークの $\tan \delta$ 値($\beta_{\tan \delta}$)との積($\alpha_{\tan \delta} \cdot \beta_{\tan \delta}$)が0.07~0.2であり、より好ましくは0.07~
15 0.15である。

本発明者は、上記評価用硬化物の $\alpha_{\tan \delta} \cdot \beta_{\tan \delta}$ が0.07~0.2の範囲にあるサイズ剤組成物が好ましい理由を、以下のように考えた。即ち、評価用硬化物の動的粘弾性測定から得られる $\tan \delta$ 値は外部応力に対する熱エネルギーの散逸性を評価する指標であり、この値から材
20 料の靱性を推定することができる。具体的には、高 $\tan \delta$ の材料であれば、高靱性であることが期待できる。サイズ剤がエポキシ樹脂の場合は、主に、高分子主鎖の分子運動に帰する α 緩和と、局所運動に帰する β 緩和が存在する。これらの両者が材料の靱性を支配する主要因と考えられる。従って、本発明者は両者を考慮した $\alpha_{\tan \delta}$ と $\beta_{\tan \delta}$ との積
25 $\alpha_{\tan \delta} \cdot \beta_{\tan \delta}$ の値を大きくすることにより、炭素繊維強化樹脂の物性を向上させることができると考えた。

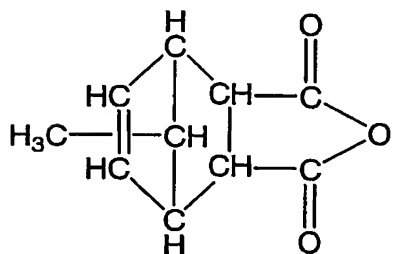
ここで、 $\alpha_{\tan \delta} \cdot \beta_{\tan \delta}$ が0.07未満の場合は、複合材料中の

-11-

サイズ剤組成物の硬化物の靱性が低くなり、炭素繊維強化樹脂（複合材料）の物性が劣化するのを好ましくない。

$\alpha_{\text{t a n } \delta} \cdot \beta_{\text{t a n } \delta}$ が 0.2 を超える場合は、複合材料中のサイズ剤組成物の硬化物の硬度が低くなり、マトリックス樹脂と炭素繊維との界面で安定に存在でき難い。

評価用組成物を調製するためにサイズ剤組成物に添加する硬化剤の化学構造を以下に示す。この化合物は、日立化成（株）製商品名カヤハードMCDとして当業者に周知のエポキシ樹脂の硬化剤である。該硬化剤の配合量はサイズ剤組成物 100 質量部に対し 30 質量部である。熱処理条件は、130℃で2時間である。



本発明において使用する上記サイズ剤組成物の 30℃における粘度は、100～10000 ポアズが好ましい。粘度が 100 ポアズ未満の場合は、サイズ剤組成物を含浸させた炭素繊維ストランドが柔らかくなりすぎる。この場合は、プリプレグ製造工程やフィラメントワインディング工程等においてストランドがガイドローラーと接触した際、毛羽などが発生しやすくなる。また 10000 ポアズを超える場合は、サイズ剤組成物を炭素繊維に含浸させた炭素繊維ストランドが固くなりすぎ、更に炭素繊維ストランドに対する樹脂の含浸性が悪くなる。

本発明においては、上記サイズ剤組成物を既に説明した炭素繊維に含浸させ、本発明の炭素繊維ストランドを得る。

炭素繊維ストランド中の上記サイズ剤組成物の含浸量は0.3～5.0質量%が好ましく、1.0～4.0がより好ましい。

炭素繊維ストランド中のサイズ剤組成物の含浸量が0.3質量%未満の場合は、炭素繊維ストランドの集束性が悪くなる。更に、この炭素繊維ストランドを用いて製造した複合材料中の炭素繊維とマトリックス樹脂との接着性が不十分になり、複合材料の剪断強度が低下する。

サイズ剤組成物の含有量が5.0質量%を超える場合は、炭素繊維ストランドの開繊性が悪くなる。その結果複合材料製造の際の炭素繊維ストランドに対するマトリックス樹脂の浸透性が低下するので好ましくない。

サイズ剤組成物の炭素繊維に対する含浸方法は、スプレー法、液浸法、転写法等、当業者に周知の方法を任意に採択し得る。液浸法が、汎用性、効率性、含浸の均一性に優れる点で好ましい。液浸法において炭素繊維をサイズ剤組成物液に浸漬する場合、サイズ剤組成物液中に設けられた液没ローラー又は液浸ローラーを用いて炭素繊維の開繊と絞りとを交互に繰り返し、サイズ剤組成物を炭素繊維ストランドの内部まで十分浸透させることが好ましい。

サイズ剤組成物の含浸方法としては、アセトン等の溶剤に2種類以上のエポキシ樹脂等を含むサイズ剤組成物を溶解させた溶液中に炭素繊維を浸漬する溶剤法や、乳化剤等を用いてサイズ剤組成物を水に乳化させた水系エマルジョン中に炭素繊維を浸漬するエマルジョン法がある。人体への安全性及び自然環境の汚染を防止する観点からエマルジョン法が好ましい。

炭素繊維にサイズ剤組成物を含浸させた後、通常は続いてサイズ剤を含浸させた炭素繊維を乾燥工程に送り、サイズ剤組成物含浸時に炭素繊維に付着した分散媒の水あるいは溶剤を乾燥させる。乾燥工程で採用し得る乾燥方法としては、サイズ剤組成物を含浸させた炭素繊維を乾燥炉

- を通過させる方法、過熱したローラーに接触させる方法等がある。乾燥温度は特に制限されないが、汎用的な水系エマルジョンのサイズ剤組成物を使用する場合は、通常80℃～200℃に設定される。また、乾燥工程の後、200℃以上の熱処理工程を更に設け、炭素繊維ストランド
- 5 中のサイズ剤組成物の粘度を調整しても良い。

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

実施例

諸物性値は、以下の方法により測定した。

10 <動的粘弾性測定>

- サイズ剤100質量部、硬化剤（日立化成（株）製 カヤハードMC D）30質量部の割合で混合した評価用組成物を130℃で2時間、金型を用いて成形・硬化させ、評価用硬化物を得た。この評価用硬化物を長さ30mm、幅6mm、厚み3mmとなるように裁断し、動的粘弾性
- 15 測定用試験片とした。

動的粘弾性は（株）UBM製 動的粘弾性測定装置 型式：Rhog e1 E-4000を用いて測定した。測定条件は昇温速度4℃/分、周波数10Hz、測定温度範囲-100℃から200℃であった。

- 図1に例示する動的粘弾性測定曲線から、 α 緩和ピークの $\tan \delta$ 値（ $\alpha_{\tan \delta}$ ）と β 緩和ピークの $\tan \delta$ 値（ $\beta_{\tan \delta}$ ）とを求め、それらの積 $\alpha_{\tan \delta} \cdot \beta_{\tan \delta}$ を算出した。
- 20

<層間剪断強度（ILSS）>

- チバガイギー社製EPN1138（商品名：フェノールノボラック型エポキシ樹脂）70質量部、ジャパンエポキシレジン社製エピコート8
- 25 34（商品名：ビスフェノールA型エポキシ樹脂）12質量部、同社製エピコート1002（商品名：ビスフェノールA型エポキシ樹脂）18質量部の割合で混合した樹脂組成物に、更に同社製硬化剤DICY（ジ

シアンジアミド) 5 質量部、保土ケ谷化学製硬化促進剤DCMU (3-[3, 4-ジクロロフェニル]-1, 1-ジメチルウレア) 10 質量部を加え、プリプレグ製造用樹脂組成物を調製した。フィルムコーターを用いて、この樹脂組成物を離型紙の上に樹脂組成物の目付が 44 g/m^2 になるように塗布し、離型紙上面に樹脂組成物層を積重した樹脂フィルムを得た。

この樹脂フィルム上にサイズ剤組成物を含浸させた炭素繊維ストランドを等間隔に引き揃えて並べた後、加熱して樹脂フィルムの樹脂を該炭素繊維ストランドに含浸させることにより、目付 150 g/m^2 、樹脂含浸率 37 質量%の一方向 (UD) プリプレグを作製した。

作製したUDプリプレグを成形後の厚みが 3 mm となるように積層し、金型に入れ、 130°C で 2 時間、 686 kPa (7 kg/cm^2) の圧力で成形して、一方向の炭素繊維強化成形板 (CFRP 板) を作製した。このCFRP板のILSSをASTM-D-2344に準拠して測定した。測定温度は室温であった。

実施例 1 ~ 8、比較例 1 ~ 3

X線光電子分光法により測定される炭素繊維の表面酸素濃度比 O/C が 0.2 であるサイジング剤を含まない炭素繊維ストランド (東邦テナックス社製ベスファイト、24000 フィラメント) をサイズ浴に連続的に浸漬させた。サイズ剤組成物水エマルジョンは、分子量の異なるビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン社製エピコート 828、1002)、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン社製エピコート 807)、ダイマー酸型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン社製エピコート 871)、4 官能アミノエポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン社製エピコート 604)、グリシジルエステル型エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン社製エピコート 191P)、エラストマー変性エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン社製エ

ピコート Y X 3 1 0) の配合比を表 1 に示すように変化させたサイズ剤 1 0 0 質量部を、P O / E O ブロック共重合体 (ライオン株式会社製商品名レオコン E D 2 7 4 R 粘度は 2 5 ℃で 6 9 0 0 m P a · s) 2 0 質量部で乳化した水エマルジョンであった。

- 5 その後、サイズ剤組成物エマルジョンを含浸させた炭素繊維ストランドの水分を乾燥除去し (1 5 0 ℃、3 分)、炭素繊維ストランドを得た。その際、浴濃度を調整して、表 1 に挙げる炭素繊維ストランドを得た。これらの炭素繊維ストランドを用いて、上記に挙げた I L L S 評価試験を行った。その結果を表 1、2 にまとめて示した。

- 10 一方、上記各サイズ剤組成物を上記〈動的粘弾性測定〉で述べた方法に従って熱処理して硬化させ、動的粘弾性測定用試験片を作製した。これらの試験片を用いて測定して得た動的粘弾性曲線からサイズ剤組成物の $\alpha_{\tan \delta} \cdot \beta_{\tan \delta}$ を算出した。結果を表 1、2 に示した。

- 15 表 1 に示すように、 $\alpha_{\tan \delta} \cdot \beta_{\tan \delta}$ が 0 . 0 7 ~ 0 . 2 の範囲にある実施例 1 ~ 6 は何れも I L S S が高い。しかし、表 2 に示すように $\alpha_{\tan \delta} \cdot \beta_{\tan \delta}$ が上記範囲外の比較例 1 ~ 6 は、I L S S が低い。

表 1

	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
サイズ剤組成物 配合比 質量部								
EP828	—	—	70	—	—	60	35	10
EP191P	70	—	—	70	—	—	—	—
EP807	—	—	—	—	80	—	35	40
EP871	—	50	—	—	—	—	—	50
EP604	—	—	—	—	—	40	—	—
EP4007	—	50	—	30	20	—	—	—
EP1002	30	—	30	—	—	—	30	—
$\alpha_{\text{tand}} \cdot \beta_{\text{tand}}$	0.076	0.072	0.074	0.091	0.092	0.070	0.085	0.19
サイズ剤組成物 質量%	3.4	2.7	1.3	2.3	1.6	2.6	2.0	3.0
ILSS MPa	100	98	99	105	102	97	100	99

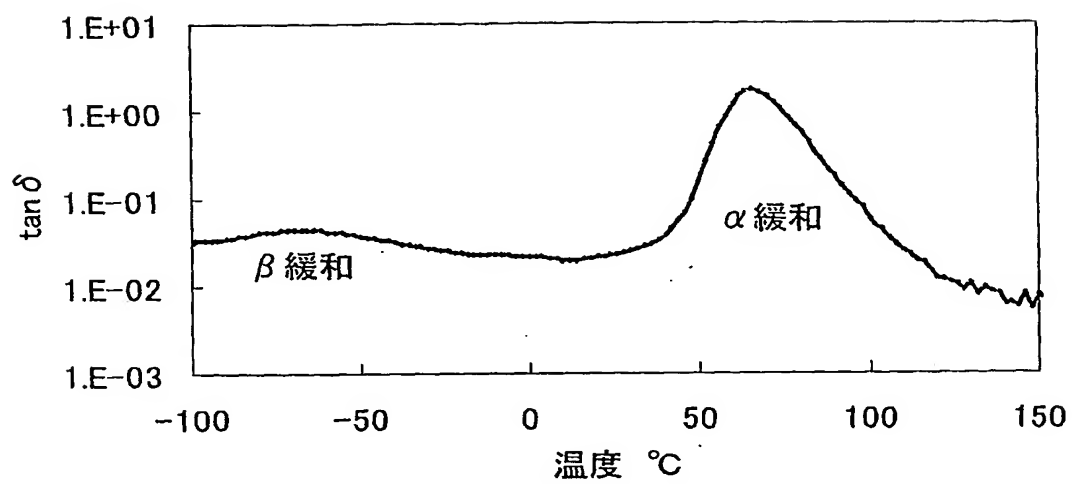
表 2

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
サイズ剤組成物 配合比 質量部							
EP 828	40	—	50	—	—	—	10
EP 191P	—	—	—	—	50	—	—
EP 807	—	40	—	50	—	—	20
EP 871	—	—	—	—	—	20	70
EP 604		—	—	—	—	—	—
EP 4007	—	—	50	50	50	80	—
EP 1002	60	60	—	—	—	—	—
$\alpha_{\text{tand}} \cdot \beta_{\text{tand}}$	0.049	0.061	0.044	0.054	0.062	0.063	0.23
サイズ剤組成物 質量%	3.3	2.5	2.0	2.5	1.3	1.8	1.3
ILSS MPa	91	93	90	89	91	88	85

請求の範囲

1. 2種類以上のエポキシ樹脂からなるサイズ剤を含むサイズ剤組成物100質量部に所定の硬化剤を30質量部添加した評価用組成物を130℃で2時間熱処理し、得られる評価用硬化物を動的粘弾性測定して得られる α 緩和ピークの $\tan \delta$ 値と β 緩和ピークの $\tan \delta$ 値との積 $\alpha_{\tan \delta} \cdot \beta_{\tan \delta}$ が0.07～0.2である前記サイズ剤組成物を炭素繊維に含浸させてなる炭素繊維ストランド。
- 10 2. サイズ剤組成物の30℃における粘度が100～10000ポアズである請求の範囲第1項に記載の炭素繊維ストランド。
3. サイズ剤組成物中に含まれるサイズ剤が前記エポキシ樹脂に対して30質量%未満のPO/EOPブロック共重合体を含む請求の範囲第1項に記載の炭素繊維ストランド。
- 15 4. サイズ剤組成物の含有量が0.3～5.0質量%である請求の範囲第1項に記載の炭素繊維ストランド。
5. 炭素繊維ストランドを構成する単繊維数が1000～50000本である請求の範囲第1項に記載の炭素繊維ストランド。
6. 炭素繊維ストランドを構成する炭素繊維の、X線光電子分光法により測定される表面酸素濃度比O/Cが0.05～0.3である請求の
- 20 範囲第1項に記載の炭素繊維ストランド。

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13639

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ D06M15/55, B29B15/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D06M15/55, B29B15/10, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14,
C08J5/00-5/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-150484 A (Sunstar Giken Kabushiki Kaisha), 08 June, 1990 (08.06.90), Claim 1; table 2 (Family: none)	1-6
A	JP 9-228248 A (Toray Industries, Inc.), 02 September, 1997 (02.09.97), Claim 1; example 9 (Family: none)	1-6
A	JP 2002-235052 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 23 August, 2002 (23.08.02), Claim 1; Par. No. [0016] (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
22 January, 2004 (22.01.04)

Date of mailing of the international search report
03 February, 2004 (03.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13639

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-58013 A (Akira KISHIMOTO), 05 March, 1996 (05.03.96), Claim 4; table 9 (Family: none)	1-6
A	JP 2001-247774 A (Zaidan Hojin Kawamura Rikagaku Kenkyusho), 11 September, 2001 (11.09.01), Claim 1; Par. No. [0031] (Family: none)	1-6
E,A	JP 2003-336129 A (Toho Tenakkusu Kabushiki Kaisha), 28 November, 2003 (28.11.03), Par. No. [0092] (Family: none)	1-6
A	JP 61-81423 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 25 April, 1986 (25.04.86), Claim 1; example 2 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ D06M15/55、B29B15/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ D06M15/55、B29B15/10、C08K3/00~13/08、
C08L1/00~101/14、C08J5/00~5/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2-150484 A (サンスター技研株式会社) 1990.06.08 (ファミリーなし) 請求項1、表2	1-6
A	JP 9-228248 A (東レ株式会社) 1997.09.02 (ファミリーなし) 請求項1、実施例9	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.01.2004

国際調査報告の発送日

03.2.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

細井 龍史

印

4S

3233

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-235052 A (東洋インキ製造株式会社) 2002. 08. 23 (ファミリーなし) 請求項1、【0016】	1-6
A	JP 8-58013 A (岸本昭) 1996. 03. 05 (ファミリーなし) 請求項4、表9	1-6
A	JP 2001-247774 A (財団法人川村理化学研究所) 2001. 09. 11 (ファミリーなし) 請求項1、【0031】	1-6
EA	JP 2003-336129 A (東邦テナックス株式会社) 2003. 11. 28 (ファミリーなし) 【0092】	1-6
A	JP 61-81423 A (三井東圧化学株式会社) 1986. 04. 25 (ファミリーなし) 請求項1、実施例2	1-6